

**СИНТЕЗ ПОЛИМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ, СОПОЛИМЕРОВ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ С  
КАПРОЛАКТОНОМ В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ**

А.О. Гусар, Р.Г. Лаврикова, Ж.А. Семеркова

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Г.Я. Губа

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [aog14@tpu.ru](mailto:aog14@tpu.ru)

**SYNTHESIS OF POLYLACTIC ACID, COPOLYMERS OF LACTIC ACID WITH  
CAPROLACTONE IN THE CONDITIONS OF MICROWAVE IRRADIATION**

A.O. Gusar, R.G. Lavrikova, J.A. Semerkova

Scientific Supervisor: assistant professor, PhD in Chemistry G.Ya. Guba

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [aog14@tpu.ru](mailto:aog14@tpu.ru)

**Abstract.** *The work deals with the microwave synthesis of polylactic acid and lactic acid copolymers with caprolactone. It is established that the synthesis in the presence of betulin under microwave irradiation allows reducing the power necessary for reaction initiation from 280 to 130 W, increases the product yield from 75 to 99%. The optimal catalyst amount for the copolymerization of lactic acid with caprolactone is 0.09%. The formation of copolymers and oligomers of lactic acid and caprolactone was confirmed by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy.*

**Введение.** В последние годы большое внимание уделяется микроволновому синтезу, преимущество которого заключается в сокращении длительности и энергопотребления процесса [1]. Применение МВО в синтезе полимолочной кислоты (ПМК) позволяет снизить время синтеза в 10-15 раз [2].

При синтезе ПМК и ее сополимеров важную роль играет выбор катализатора и инициатора [1]. Наиболее распространенным катализатором является  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  [1] совместно с инициатором, в качестве которого используются спирты. Однако его недостатком для применения в медицинских целях является наличие атомов металла. Кроме того, при использовании  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  в качестве катализатора при полимеризации олигомеров молочной кислоты (ОМК) наблюдается образование лактида в качестве побочного продукта реакции [2], что уменьшает выход ПМК.

Целью данного исследования является изучение влияния бетулина на процесс полимеризации ОМК и сополимеров ОМК и капролактона (ОМК-КПЛ).

**Экспериментальная часть.** В качестве инициатора в работе использовали бетулин – природный пентациклический тритерпеноид (тритерпеновый спирт) ( $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_2$ ) [1]

Синтез проводили в мультимодальном реакторе в вакууме при барботировании азотом. 10 г ОМК загружали в стеклянную термостойкую колбу 100 мл. и добавляли катализатор/инициатор. Затем колбу помещали в микроволновой реактор и барботировали азотом ( $p=200$  мм.рт.ст.).

**Результаты.** Условия синтеза представлены в таблице 1.

Таблица 1

## Условия синтеза и физико-химические свойства ПМК

| № п/п | Кат-р/инициатор(0,03%)           | Бетулин (масс.%) | W, Вт | Время реакции, мин | M, Да | Выход продукта, % |
|-------|----------------------------------|------------------|-------|--------------------|-------|-------------------|
| 1     | Sn(Oct) <sub>2</sub> /бенз.спирт | -                | 280   | 20                 | 15600 | 78                |
| 2     | Sn(Oct) <sub>2</sub> /бенз.спирт | -                | 130   |                    | 1870  | -                 |
| 3     | Sn(Oct) <sub>2</sub> /бенз.спирт | 5                | 280   |                    | 11600 | 95                |
| 4     | Sn(Oct) <sub>2</sub> /бенз.спирт | 1                | 130   |                    | 11860 | 99                |
| 5     | Sn(Oct) <sub>2</sub> /бенз.спирт | 2                | 130   |                    | 10300 | 98                |
| 6     | Sn(Oct) <sub>2</sub> /бенз.спирт | 5                | 130   |                    | 9350  | 97                |
| 7     | Sn(Oct) <sub>2</sub> /бенз.спирт | 10               | 130   |                    | 7734  | 96                |
| 8     | Sn(Oct) <sub>2</sub> /бенз.спирт | 1                | 80    |                    | 1570  | -                 |
| 9     | Без катализатора                 | 1                | 130   |                    | 9700  | 98                |

Из данных табл.1 следует, что проведение синтеза ПМК в присутствии бетулина в условиях МВО позволяет снизить проведение реакции с мощности 280 до 130 Вт. При 80 Вт реакция полимеризации ОМК в присутствии бетулина и Sn(Oct)<sub>2</sub> не протекает. Введение бетулина в реакционное пространство при полимеризации ОМК увеличивает выход полимера ПМК с 78% до 95-99% и препятствует образованию лактида.

Для применения в медицинских целях более эффективным является применение сополимеров ПМК, в частности с КПЛ [1]. Сведения о синтезе сополимеров ПМК с КПЛ в условиях МВО нами в литературе не обнаружены.

Установлено, что в случае сополимеризации ОМК и КПЛ требуется большее количество катализатора, чем для полимеризации ОМК (табл.2). Оптимальное количество катализатора составляет 0,09 масс.%. Увеличение и уменьшение количества катализатора приводят к снижению молекулярного веса. Введение бетулина способствует увеличению выхода сополимера ОМК-КПЛ.

Таблица 2

## Условия синтеза сополимеров КПЛ и ОМК в условиях МВО

| № п/п | Кат-р/инициатор                  | Кол-во кат-ра, масс % | Соотн-е ОМК-КПЛ, мас.% | Мощность (время), Вт(мин) | M, [Da] | Выход, % |
|-------|----------------------------------|-----------------------|------------------------|---------------------------|---------|----------|
| 1     | Sn(Oct) <sub>2</sub> /бенз.спирт | 0,03                  | 90:10                  | 280(20)                   | 1950    | 88       |
| 2     | Sn(Oct) <sub>2</sub> /бенз.спирт | 0,06                  |                        | 280(20)                   | 5490    | 85       |
| 3     | Sn(Oct) <sub>2</sub> /бенз.спирт | 0,12                  |                        | Образец темнеет           |         |          |
| 4     | Sn(Oct) <sub>2</sub> /бенз.спирт | 0,09                  |                        | 280(20)                   | 11896   | 83       |
| 6     | Sn(Oct) <sub>2</sub> /бетулин    | 0,09/1                |                        | 130(20)                   | 5700    | 98       |
| 7     | Sn(Oct) <sub>2</sub> /бетулин    | 0,09/1                |                        | 280(20)                   | 9700    | 97       |

На рисунке 2 и в таблице 3 приведены результаты исследования <sup>1</sup>H ЯМР сополимера ОМК-КПЛ. В спектрах <sup>1</sup>H ЯМР наблюдаются химические сдвиги 2,37 и 4,11 м.д., которые подтверждают образование сополимера ОМК-КПЛ.

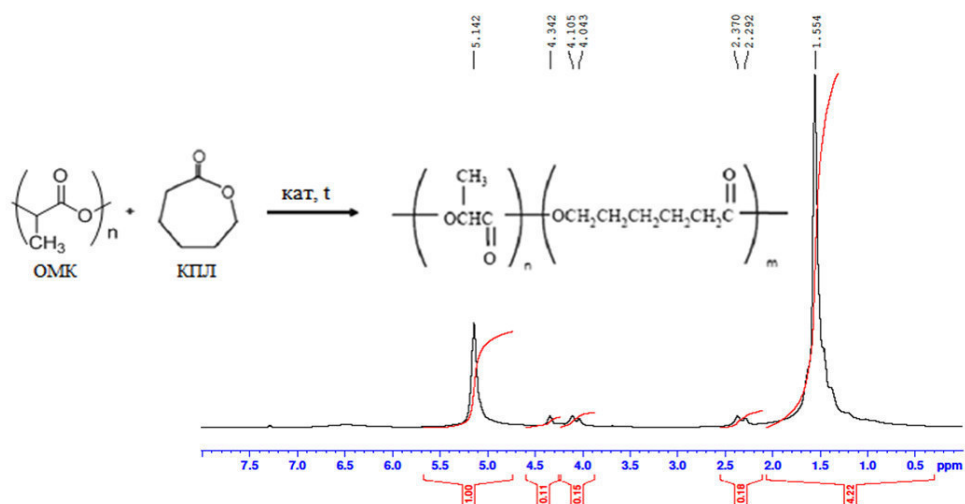
Рис.2. Спектры  $^1\text{H}$  ЯМР сополимера ОМК-КПЛ

Таблица 3

Химические сдвиги сополимера ОМК-КПЛ

| Структурные группы  | Химические сдвиги м. д. |             |                     |
|---|-------------------------|-------------|---------------------|
|   | КПЛ                     | Олигомер МК | Сополимер ОМК и КПЛ |
| (1H, q, -CH(CH <sub>3</sub> )-)   |                         | 5,17        | 5,15                |
| (1H, q, -CH(CH <sub>3</sub> )OH, end group)   |                         | 4,36        | 4,27                |
| 3H, d, -CH <sub>3</sub>   |                         | 1,58        | 1,59                |
| (2H, t, -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC(O)-)  | 4,01                    |             | 4,03                |
| 4H, m, -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COO-  | 1,58                    |             | 1,63                |
| 2H, t, -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COO-  | 2,24                    |             | 2,29                |
| (2H, t, -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COO-OMK)         |                         |             | 2,37                |
| 2H, m, -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> - | 1,33                    |             | 1,34                |
| (2H, t, -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC(O)-OMK)                                       |                         |             | 4,11                |

**Заключение.** Таким образом, установлено, что при добавлении бетулина в систему для синтеза ПМК наблюдается увеличение выхода полимера за счёт снижения образования лактида, и снижение мощности проведения синтеза в условиях МВО.

Для синтеза сополимера ОМК-КПЛ требуется большее количество катализатора, чем при синтезе ПМК. Методом  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии подтверждено образование ОМК-КПЛ.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Astrid J.R. Lasprilla, Guillermo A.R. Martinez, Betania H. Lunelli, Andre L. Jardini, Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices –A review, Biotechnology Advances. – 2012. – Vol. 30. – P. 321–328.
2. Bakibaev A.A., Guba G.Ya. and at. Polymerization of Lactic Acid Using Microwave and Conventional Heating. Procedia Chemistry. – 2015. – Vol. 15. – P. 97 – 102.